

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

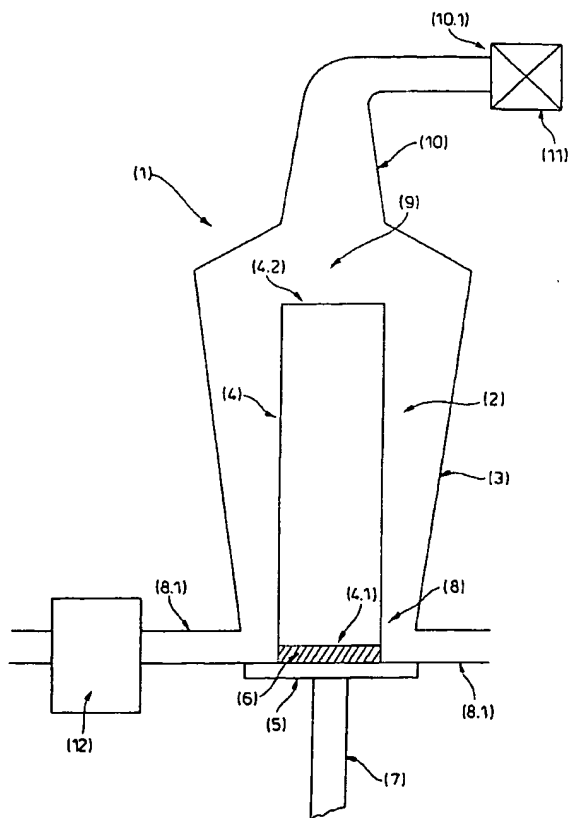
WO 03/031056 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 19/18 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11033 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Oktober 2002 (02.10.2002) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNG, Werner-Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstr. 55, 59387 Ascheberg (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, 48153 Münster (DE). MEINECKE, Heinrich [DE/DE]; Arnikaweg 6, 48163 Münster (DE). KRULL, Josef [DE/DE]; Hellweg 11, 59269 Beckum (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 49 015.1 4. Oktober 2001 (04.10.2001) DE (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY POLYMERIZING IN MASS QUANTITIES AND TAYLOR REACTOR FOR CARRYING OUT THIS METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN POLYMERISATION IN MASSE UND TAYLORREAKTOR FÜR SEINE DURCHFÜHRUNG



(57) Abstract: The invention relates to a Taylor reactor (1) comprising: 1. an annular gap-shaped reaction space (2), which widens in the flow-through direction and which is defined by an outer reactor wall (3), a rotor (4) that is rotationally mounted at end (4.1) in the reactor bottom (5) but is not mounted at the other end (4.2), and by a reactor bottom (5) provided with a seal (6) for the drive shaft (7); 2. an inlet area (8), which is located above the reactor bottom (5) and has at least one lateral supply line (8.1) and/or at least one supply line (8.1) that passes through the reactor bottom (5) while supplying educts and/or the process substances; 3. an outlet area (9), which is located above the annular gap-shaped reaction space (2), widens in the flow-through direction along the annular gap-shaped reaction space (2), and tapers toward a product discharge (10) while being connected thereto; 4. a product discharge (10) that, at its largest diameter, opens toward the outlet area (9) and tapers in the other direction, and; 5. a pressure maintaining valve (11). The invention also relates to the use of this Taylor reactor for continuously polymerizing in mass quantities.

(57) Zusammenfassung: Taylorreaktor (1) gemäß Fig. 1, umfassend 1. ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2), das sich in Durchflussrichtung verbreitert und durch eine äussere Reaktorwand (3), einen Rotor (4), der an dem Ende (4.1) im Reaktorboden (5) drehbar gelagert und am anderen Ende (4.2) nicht gelagert ist, und einen Reaktorboden (5) mit einer Dichtung (6) für die Antriebswelle (7) definiert wird, 2. einen Einlassbereich (8) oberhalb des Reaktorbodens (5) mit mindestens einem seitlichen Zulauf (8.1) und/oder mindestens einem Zulauf (8.1) durch den Reaktorboden (5) für die Edukte und/oder

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/031056 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Rechenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

die Prozessstoffe, 3. einen Auslassbereich (9), der oberhalb des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) angeordnet ist, sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) hinaus in Durchflussrichtung weiter verbreitert und sich anschliessend zu einem Produktablauf (10) hin verjüngt, 4. einen Produktablauf (10), der sich an seinem grössten Durchmesser zum Auslassbereich (9) hin öffnet und sich in die andere Richtung hin verjüngt, sowie 5. ein Druckhalteventil (11); und seine Verwendung zur kontinuierlichen Polymerisation in Masse.

Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation in Masse und Taylorreaktor für seine Durchführung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und Pfpromischpolymerisaten mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomers durch die (Co)Polymerisation Blockmischpolymerisation und Pfpromischpolymerisation in Masse. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung einen neuen Taylorreaktor für die Durchführung dieses Verfahrens.

Im folgenden wird die (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation und Pfpromischpolymerisation zusammenfassend als »Polymerisation« bezeichnet. Demgemäß werden die (Co)Polymerisate, die Blockmischpolymerisate und Pfpromischpolymerisate zusammenfassend als »Polymerisate« bezeichnet.

Bekanntermaßen werden bei der kontinuierlichen Polymerisation in Masse olefinisch ungesättigte Monomere in der Gegenwart geringer Mengen von organischen Lösemitteln, d. h. bis zu 25 Gew.% der Reaktionsmischung, oder in deren Abwesenheit radikalisch, anionisch oder kationisch polymerisiert. Bei der Polymerisation ändert sich die kinematische Viskosität ν im Verlauf der Reaktion mindestens um den Faktor 10, sodass die Handhabung der Polymerisate schwierig wird. Es ist daher oft notwendig, die Polymerisation nur bis zu einem vergleichsweise geringen Umsatz, beispielsweise maximal 70 Mol%, zu führen, damit die Reaktionsgemische aus Polymerisaten und Monomeren noch gut durchmischt und aus den Reaktoren ausgetragen werden können. Anschließend müssen die unumgesetzten Monomeren von den Polymerisaten abgetrennt werden, was sicherheitstechnisch, energetisch und verfahrenstechnisch aufwendig ist. Dabei können Monomere, die nur

wenig flüchtig sind, häufig gar nicht abgetrennt werden, sodass der Monomergehalt der Polymerisate unerwünscht hoch bleibt.

In der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 742 A 1 wird
5 vorgeschlagen, die Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Masse in einem Taylorreaktor unter den Bedingungen der Taylor-Wirbelströmung durchzuführen.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen
10 der Taylor-Wirbelströmung dienen, sind seit langem bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei coaxialen, konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des
15 Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers oder Rotors auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den
20 geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

25 mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten
30 oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf.

Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch, besitzen die geometrische Form eines Torus (Taylor-Wirbelringe) und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

5

Dieses Verhalten beruht darauf, dass bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden
10 Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die
15 stabilisierende Viskositätskraft wird.

Wird der Taylorreaktor mit einem Zu- und Ablauf versehen und kontinuierlich betrieben, resultiert eine Taylor-Wirbelströmung mit einem geringen axialen Strom. Dabei wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt,
20 wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit
25 wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Ändert sich aber die Viskosität ν des Fluids mit fortschreitender Umwandlung in axialer Durchflussrichtung so stark, wie dies bei der
30 Polymerisation in Masse der Fall ist, verschwinden die Taylor-Wirbel oder bleiben ganz aus. Im Ringspalt ist dann noch die Couette-Strömung, eine

konzentrische, laminare Schichtenströmung, zu beobachten. Hier kommt es zu einer unerwünschten Veränderung der Durchmischungs- und Strömungsverhältnisse im Taylorreaktor. Er weist in diesem Betriebszustand Strömungscharakteristika auf, die denen des laminar durchströmten Rohres vergleichbar sind, was ein erheblicher Nachteil ist. So kommt es beispielsweise bei der Polymerisation in Masse zu einer unerwünscht breiten Molmassenverteilung und chemischen Uneinheitlichkeit der Polymerisate. Außerdem können aufgrund der schlechten Reaktionsführung erhebliche Mengen an Restmonomeren resultieren, welche dann aus dem Taylorreaktor ausgetragen werden müssen. Es kann aber auch zur Koagulation und Ablagerung von Polymerisaten kommen, was u. U. sogar zum Verstopfen des Reaktors oder des Produktauslasses führen kann. Insgesamt können nicht mehr die gewünschten Produkte, wie etwa Polymerisate mit vergleichsweise enger Molmassenverteilung, erhalten werden, sondern nur noch solche, die in ihrem Eigenschaftsprofil den Anforderungen nicht entsprechen.

Um diese Probleme zu lösen, wurde ein Taylorreaktor bereitgestellt, der

- 20 a) eine äußere Reaktorwand und einen hierin befindlichen konzentrisch angeordneten Rotor; einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren,
- b) mindestens eine Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie
- 25 c) eine Vorrichtung für den Produktablauf,

aufweist, wobei

- d) bei der Polymerisation eine Änderung der Viskosität ν des Reaktionsmediums eintritt und

- e) die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, dass auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylor-Wirbelströmung erfüllt sind.

5

Die Bedingung e) wird dadurch erfüllt, dass sich das ringspaltförmige Reaktorvolumen in Durchflussrichtung verbreitert, insbesondere konisch verbreitert. Dadurch vermag der bekannte Taylorreaktor das Problem der Aufrechterhaltung der Taylorströmung bei starker Erhöhung der kinematischen Viskosität ν im Reaktionsmedium im wesentlichen zu lösen.

Bei dem bekannten Taylorreaktor wird das ringspaltförmige Reaktorvolumen durch den konzentrisch angeordneten Rotor, den Reaktorboden und den Reaktordeckel definiert. Dies bedingt, dass der Produktauslass seitlich am Taylorreaktor oder im Reaktordeckel angeordnet werden muss und nicht kantenlos gestaltet werden kann. Mit dieser Konfiguration kann aber ein störungsfreier Produktauslass nur schlecht realisiert werden, weil Kanten und Totvolumina eine Ablagerung von Polymerisaten bewirken. Außerdem kann in diesem Bereich die in dem hochviskosen Reaktionsmedium noch vorhandene Taylorströmung leicht zusammenbrechen, sodass sich die Durchmischung von Monomeren und Polymerisaten verschlechtert und die Neigung zu Ablagerung an Kanten und in Totvolumina verstärkt wird.

Außerdem befindet sich bei dem bekannten Taylorreaktor die Durchführung der Antriebswelle für den Rotor im Reaktordeckel, d. h. der Rotor wird in dem Bereich angetrieben, worin die kinematische Viskosität ν am höchsten ist, was die Dichtungen und Verbindungen einer besonders stark mechanische Belastung aussetzt.

30

Wegen des nachteiligen Zusammenwirkens von Strömung und geometrischer Konfiguration vermag der bekannte Taylorreaktor zum einen noch nicht alle sicherheitstechnischen und verfahrenstechnischen Problemen, die bei der Polymerisation in Masse auftreten, zu lösen und
5 zum anderen ist es noch nicht möglich, den Umsatz der Monomeren so weit zu erhöhen, dass eine weitgehende Monomerfreiheit und eine enge Molekulargewichtverteilung und Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts der Polymerisate erzielt wird.

- 10 Das Problem einer nicht ausreichenden Durchmischung der Edukte kann zwar bis zu einem gewissen Umfang durch die Vorschaltung eines Mischaggregats vor den Zulauf der Edukte gelöst werden, wie dies in der deutschen Patentanmeldung DE 199 60 389 A 1 beschrieben wird, indes treten die vorstehend geschilderten Probleme bei der Polymerisation in
15 Masse im Auslassbereich nach wie vor auf.

Aus dem amerikanischen Patent US 4,174,097 A ist ein Taylorreaktor bekannt, bei dem der Rotor im Einlassbereich der Edukte drehbar gelagert ist. Der Rotor ist an seinem anderen Ende nicht gelagert, sondern endet
20 im wesentlichen vor dem Auslassbereich, der an seiner breitesten Stelle denselben Durchmesser wie äußere Reaktorwand hat. Der Auslassbereich verengt sich trichterförmig zu einem Auslassrohr. Der bekannte Taylorreaktor dient dem Durchmischen von Flüssigkeiten von unterschiedlicher Viskosität und elektrischer Leitfähigkeit. Außerdem kann
25 er der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen dienen. Inwieweit er für die Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Masse eingesetzt werden kann, geht aus dem amerikanischen Patent nicht hervor.

- 30 Bei dem bekannten Taylorreaktor erfolgen die Durchführung der Antriebswelle durch den Reaktorboden und die Verbindung mit dem Rotor

im Einlassbereich der Edukte. Allerdings weist der Rotor im Einlassbereich der Edukte nicht den Durchmesser auf, der für eine Einstellung der Taylorströmung in diesem Bereich notwendig wäre. Des weiteren verbreitert sich das ringspaltförmige Reaktionsvolumen nicht in Durchflussrichtung. Zwar wird in dem amerikanischen Patent in Spalte 10, Zeilen 29 bis 33, angegeben, dass die konzentrischen Teile auch andere Konfigurationen als zylindrische haben können, beispielsweise im wesentlichen sphärische oder konische, welche Konfigurationen für die Polymerisation in Masse von besonderem Vorteil sind, wird aber nicht gelehrt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Taylorreaktor bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern der sich besonders gut für die Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Masse eignet, bei der sich die kinematische Viskosität ν im Reaktionsmedium im Verlauf der Reaktion mindestens verzehnfacht. Dabei soll der neue Taylorreaktor ohne weiteres die Herstellung von Polymerisaten mit einem Umsatz >70 Mol% gestatten, ohne dass es zur Bildung von Gasblasen und/oder Ablagerung von Polymerisaten im ringspaltförmigen Reaktionsvolumen und/oder im Auslassbereich kommt. Außerdem soll der neue Taylorreaktor eine besonders lange Betriebsdauer und Gebrauchsdauer aufweisen.

Demgemäß wurde der neue Taylorreaktor (1) gefunden, der

1. ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2), das

1.1 sich in der Durchflussrichtung des Reaktionsmediums verbreitert und zu einem Auslassbereich (9) hin öffnet und durch

- 1.1.1 eine äußere Reaktorwand (3),
- 1.1.2 einen konzentrisch angeordneten Rotor (4), der an
5 seinem einen Ende (4.1) im Reaktorboden (5) drehbar
gelagert und an seinem anderen Ende (4.2) unterhalb
des Auslassbereichs (9) nicht gelagert ist, wobei der
Rotor (4) an seinem gelagerten Ende (4.1) den
größten Durchmesser oder den gleichen
Durchmesser wie an seinem nicht gelagerten Ende
(4.2) hat, und
- 10 1.1.3 einen Reaktorboden (5) mit einer Dichtung (6) für die
Antriebswelle (7)
- definiert wird,
- 15 2. einen Einlassbereich (8) im engsten Bereich des ringspaltförmigen
Reaktionsvolumens (2) oberhalb des Reaktorbodens (5) mit
mindestens einem seitlichen Zulauf (8.1) und/oder mindestens
einem Zulauf (8.1) durch den Reaktorboden (5) für die Edukte
und/oder die Prozessstoffe,
- 20 3. einen von Totvolumina freien Auslassbereich (9), der
- 3.1 oberhalb des nicht gelagerten Ende (4.2) des Rotors (4) und
des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) angeordnet ist,
- 25 3.2 sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) hinaus
in Durchflussrichtung weiter verbreitert oder gleichbleibt und
- 3.3 sich anschließend zu einem Produktablauf (10) hin verengt,
4. einen von Totvolumina freien Produktablauf (10), der
- 30

4.1 sich an seinem größten Durchmesser zum Auslassbereich (9) hin öffnet und

4.2 sich in die andere Richtung hin verjüngt,

5 sowie

5. an dem dem Auslassbereich (9) entgegen gesetzten Ende (10.1) des Produktablaufs (10) ein Druckhalteventil (11)

10 umfasst.

Im Folgenden wird der neue Taylorreaktor als »erfindungsgemäßer Taylorreaktor« bezeichnet.

15 Außerdem wurde das neue Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und Pfpfpmischpolymerisaten durch die radikalische, anionische oder kationische (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation oder Pfpfpmischpolymerisation (Polymerisation) mindestens eines olefinisch
20 ungesättigten Monomeren in Masse in einem Taylorreaktor gefunden, bei dem man

(I) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer über mindestens einen seitlichen Zulauf (8.1) und/oder mindestens einen Zulauf (8.1)
25 durch den Reaktorboden (5) in den Einlassbereich (8) des erfindungsgemäßen Taylorreaktors (1) dosiert, wobei der Einlassbereich (8) sich im engsten Bereich des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) oberhalb des Reaktorbodens (5) befindet, und

30

- (II) in dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) zumindest teilweise unter den Bedingungen der Taylorströmung (co)polymerisiert, blockmischpolymerisiert oder pfropfmischpolymerisiert (Polymere 4), wobei das ringspaltförmige Reaktionsvolumens (2)
- 5
- 1.1 sich in der Durchflussrichtung des Reaktionsmediums verbreitert und zu dem Auslassbereich (9) hin öffnet und durch
- 10
- 1.1.1 die äußere Reaktorwand (3),
- 1.1.2 den konzentrisch angeordneten Rotor (4), der an seinem einen Ende (4.1) im Reaktorboden (5) drehbar gelagert und an seinem anderen Ende (4.2) unterhalb des Auslassbereichs (9) nicht gelagert ist, wobei der
- 15
- Rotor (4) ein seinem gelagerten Ende (4.1) den größten Durchmesser oder den gleichen Durchmesser wie an seinem nicht gelagerten Ende (4.2) hat, und
- 1.1.3 den Reaktorboden (5) mit der Dichtung (6) für die
- 20
- Antriebswelle (7)
- definiert wird,
- (III) das resultierende flüssige (Co)Polymerisat, Blockmischpolymerisat
- 25
- oder Pfropfmischpolymerisat (Polymerisat) aus dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) in den von Totvolumina freien Auslassbereich (9) fördert, der
- 3.1 oberhalb des nicht gelagerten Ende (4.2) des Rotors (4) und
- 30
- des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) angeordnet ist,

- 3.2 sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) hinaus
in Durchflussrichtung weiter verbreitert oder gleichbleibt und
 - 3.3 sich anschließend zu dem Produktablauf (10) hin verjüngt,
- 5 (IV) das Polymerisat aus dem Auslassbereich (9) in den von Totvolumina
freien Produktablauf (10) fördert, der
- 4.1 sich an seinem größten Durchmesser zum Auslassbereich
(9) hin öffnet und
 - 10 4.2 sich in die andere Richtung hin verjüngt,
- und
- 15 (V) das Produkt über das an dem dem Auslassbereich (9) entgegen
gesetzten Ende (10.1) des Produktablaufs (10) befindliche
Druckhalteventil (11) austrägt.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung
von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und
20 Pfropfmischpolymerisaten durch die radikalische, anionische oder
kationische Polymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten
Monomeren in Masse in einem Taylorreaktor als »erfindungsgemäßes
Verfahren« bezeichnet.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden
Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Taylorreaktors
und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Der erfindungsgemäßer Taylorreaktor war überraschenderweise für alle Stoffumwandlungen geeignet, bei denen sich die kinematische Viskosität ν des Reaktionsmediums in Durchflussrichtung stark änderte.

- 5 Vor allem war es überraschend, dass der erfindungsgemäße Taylorreaktor und das erfindungsgemäße Verfahren die radikalische, anionische und kationische (Co)Polymerisation, Pfropfmischpolymerisation und Blockmischpolymerisation (zusammenfassend »Polymerisation« genannt) von olefinisch ungesättigten Monomeren in Masse mit Umsätzen >70
10 Mol% gestattete. Noch mehr überraschte, dass Umsätze >98 Mol% problemlos erzielt werden konnten, ohne dass es in dem erfindungsgemäßen Taylorreaktor zur Bildung von störenden Gasblasen und/oder der Ablagerung und von (Co)Polymerisaten, Pfropfmischpolymerisaten und Blockmischpolymerisaten
15 (zusammenfassend »Polymerisate« genannt) kam.

- Des weiteren überraschte, dass der erfindungsgemäße Taylorreaktor aufgrund seiner vorteilhaften Konstruktion, insbesondere seiner vorteilhaften Konfiguration im Einlassbereich (8), im Auslassbereich (9)
20 und im Produktablauf (10) sowie der Dichtung (6) der Antriebswelle (7) des Rotors (4) in dem Bereich des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2), in dem das Reaktionsmedium die niedrigste kinematische Viskosität ν hatte, eine besonders lange Betriebs- und Gebrauchsdauer aufwies.

- 25 Des weiteren überraschte, dass der erfindungsgemäße Taylorreaktor und das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders sichere Reaktionsführung der Polymerisation in Masse gestattete, weswegen die Polymerisate sehr sicher, zuverlässig und reproduzierbar hergestellt werden konnten. Aufgrund der sehr niedrigen Monomergehalte der
30 Polymerisate konnten sie ohne weitere Reinigung den unterschiedlichsten Anwendungszwecken zugeführt werden, ohne dass dabei

sicherheitstechnische, verfahrenstechnische toxikologische und ökologische Probleme und Geruchsbelästigungen auftraten.

Der erfindungsgemäße Taylorreaktor umfasst ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen, das vorzugsweise einen kreisförmigen Umfang hat. Das ringspaltförmige Reaktionsvolumen ist definiert durch bzw. wird gebildet von einer äußeren Reaktorwand, einem hierin konzentrisch angeordneten Rotor und einem Reaktorboden mit einer Dichtung für die Antriebswelle des Rotors.

10

Die äußere Reaktorwand und der Rotor weisen über die gesamte Länge des Reaktionsvolumens hinweg - im Querschnitt gesehen - einen kreisförmigen Umfang auf. Unter dem Begriff »kreisförmig« ist streng kreisförmig, oval, elliptisch oder mehreckig mit abgerundeten Ecken zu verstehen. Aus Gründen der einfacheren Herstellbarkeit, des einfachen Aufbaus und der bedeutend einfacheren Aufrechterhaltung konstanter Bedingungen über die gesamte Länge des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens hinweg ist ein streng kreisförmiger Umfang von Vorteil.

20

Erfindungsgemäß ist die Innenwand der äußeren Reaktorwand und/oder die Oberfläche des Rotors glatt, oder rau, d. h., die betreffenden Flächen haben eine geringe oder hohe Oberflächenrauigkeit. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann die Innenwand der äußeren Reaktorwand und/oder die Oberfläche des Rotors ein reliefartiges radiales und/oder axiales, vorzugsweise radiales, Oberflächenprofil aufweisen, wie es beispielsweise in dem amerikanischen Patent US 4,174,907 A oder dem britischen Patent GB 1 358 157 beschrieben wird. Ist ein radiales Oberflächenprofil vorhanden, ist es vorteilhafter Weise in etwa oder genau so dimensioniert wie die Taylor-Wirbelringe.

30

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Innenwand der äußeren Reaktorwand und die Oberfläche des Rotors glatt und profillos sind, um tote Winkel, in denen sich Gasblasen oder Edukte, Prozessstoffe und Produkte absetzen könnten, zu vermeiden.

5

Der erfindungsgemäße Taylorreaktor ist - in Längsrichtung gesehen - vertikal, horizontal oder in einer Lage zwischen diesen beiden Richtungen gelagert. Erfindungsgemäß von Vorteil ist die vertikale Lagerung. Wenn der erfindungsgemäße Taylorreaktor nicht horizontal gelagert ist, kann ihn
10 das Reaktionsmedium entgegen der Schwerkraft von unten nach oben oder mit der Schwerkraft von oben nach unten durchströmen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Reaktionsmedium entgegen der Schwerkraft bewegt wird.

15 Erfindungsgemäß verbreitert sich das ringspaltförmige Reaktionsvolumen in Durchflussrichtung kontinuierlich oder diskontinuierlich, insbesondere kontinuierlich, nach geeigneten mathematischen Funktionen. Beispiele geeigneter mathematischer Funktionen sind Geraden, mindestens zwei Geraden, die unter einem stumpfen Winkel aufeinander stoßen, Parabeln,
20 Hyperbeln, e-Funktionen oder Kombinationen dieser Funktionen, die kontinuierlich oder diskontinuierlich, insbesondere kontinuierlich, ineinander übergehen. Vorzugsweise sind die mathematischen Funktionen Geraden, d. h., dass sich das ringspaltförmige Reaktionsvolumen in Durchflussrichtung konisch verbreitert. Das Ausmaß
25 der Verbreiterung richtet sich nach dem erwarteten Anstieg der Viskosität des Reaktionsmediums in Durchflussrichtung und kann vom Fachmann anhand der Taylorformel I abgeschätzt und/oder anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden.

30 Bei der konischen Verbreiterung des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens können die äußere Reaktorwand zylinderförmig und

der Rotor konisch geformt sein, wobei der Rotor an seinem gelagerten Ende der größten Durchmesser hat. Alternativ können die äußere Reaktorwand konisch geformt und der Rotor zylinderförmig sein, d. h., dass sein Querschnitt über die gesamte Rotorlänge hinweg konstant ist.

5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die äußere Reaktorwand konisch geformt und der Rotor zylinderförmig ist.

Der Rotor ist im Reaktorboden drehbar gelagert. Dabei ist er und seine nach außen zu einer Antriebsvorrichtung reichende Antriebswelle mit einer

10 Dichtung abgedichtet. An seinem anderen Ende ist der Rotor nicht gelagert. Das freie Ende des Rotors kann planar, abgerundet oder kegelförmig sein.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Dichtung um eine Gleitringdichtung.

15

Bei der Antriebsvorrichtung kann es sich um einen stufenlos regelbaren Elektromotor oder pneumatisch betriebenen Motor handeln, der über ein Getriebe mit der Antriebswelle verbunden ist. Die Leistung des Motors richtet sich nach der maximalen kinematischen Viskosität ν des

20 Reaktionsmediums. Die Verbindung mit der Antriebswelle kann mit Hilfe einer Magnetkupplung erfolgen.

Im engsten Bereich des ringspaltförmige Reaktionsvolumens befindet sich oberhalb des Reaktorbodens mindestens ein Zulauf für die Edukte,

25 insbesondere für die olefinisch ungesättigten Monomere, sowie für geeignete Prozessstoffe, wie Katalysatoren und Initiatoren. Der Zulauf kann seitlich angeordnet oder durch den Reaktorboden gehen. Vorzugsweise sind mindestens zwei Zuläufe vorhanden, die seitlich angeordnet sind und/oder durch den Reaktorboden gehen.

30 Gegebenenfalls können in Durchflussrichtung weitere Zuläufe vorgesehen sein, durch die weitere Edukte, Katalysatoren oder Initiatoren zudosiert

werden können, sodass die Stoffumwandlungen, insbesondere die Polymerisation, mehrstufig durchgeführt werden können.

Die Edukte können dem Zulauf mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren
5 und Vorrichtungen, wie Dosierpumpen, zugeführt werden. Die Vorrichtungen können mit Hilfe üblicher und bekannter mechanischer, hydraulischer, optischer und elektronischer Mess- und Regelvorrichtungen ausgestattet sein. Außerdem kann dem Zulauf eine der Mischvorrichtungen, wie sie beispielsweise in der deutschen
10 Patentanmeldung DE 199 60 389 A 1, Spalte 4, Zeile 55, bis Spalte 5, Zeile 34, beschrieben werden, vorgeschaltet sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Taylorreaktor ist oberhalb des nicht gelagerten Endes des Rotors und des ringspaltförmigen
15 Reaktionsvolumens ein von Totvolumina freier Auslassbereich vorgesehen. Der Auslassbereich verbreitert in Durchflussrichtung sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumens hinaus und verjüngt sich anschließend zu einem Produktablauf hin. Die Verbreiterung kann durch die vorstehend aufgeführten mathematischen Funktionen beschrieben
20 werden, wobei Geraden bevorzugt sind. Demgemäß verbreitert sich der Auslassbereich vorzugsweise konisch. Gleiches gilt für die Verjüngung zum Produktablauf hin, d. h., dass die Verjüngung vorzugsweise konisch ist.

25 Der Auslassbereich und der Produktablauf sind durch die äußere Reaktorwand definiert.

Der Produktablauf öffnet sich an seinem größten Durchmesser zum Auslassbereich hin und verjüngt sich in die andere Richtung.
30 Vorzugsweise hat der Produktablauf einen streng kreisförmigen Querschnitt. Die Öffnung des Produktablaufs kann konzentrisch über dem

oberen Ende des Rotor angeordnet oder seitlich hiervon versetzt sein. Die Verjüngung kann durch die vorstehend aufgeführten mathematischen Funktionen beschrieben werden, wobei Geraden bevorzugt sind. Demgemäß verjüngt sich der Produktablauf vorzugsweise konisch.

5 Vorzugsweise geht der Produktablauf nach der Verjüngung in ein zylinderförmiges Rohr über.

An dem dem Auslassbereich entgegen gesetzten Ende des Produktablaufs ist ein Druckhalteventil angeordnet, das den Druck im

10 erfindungsgemäßen Taylorreaktor aufbaut und regelt und durch das die Reaktionsprodukte, insbesondere die Polymerisate, kontinuierlich ausgetragen werden.

Dem Druckhalteventil können Auffang- und Vorratsbehälter,

15 Mischvorrichtungen, wie Vorrichtungen zur Schmelzeemulgierung, Kühlbänder zum Erzeugen von Granulat oder weitere Reaktoren nachgeschaltet sein.

Die Reaktorwand im Einlassbereich, im Bereich des ringspaltförmigen

20 Reaktionsvolumens und im Auslassbereich sowie der Zulauf oder die Zuläufe und der Produktablauf können mit einem Heiz- oder Kühlmantel ausgerüstet sein, sodass sie im Gleich- oder im Gegenstrom geheizt oder gekühlt werden können. Des weiteren kann der erfindungsgemäße Taylorreaktor übliche und bekannte mechanische, hydraulische, optische

25 und elektronische Mess- und Regelvorrichtungen, wie Temperaturfühler, Druckmesser, Durchflussmesser, optische oder elektronische Sensoren und Vorrichtungen zur Messung von Stoffkonzentrationen, Viskositäten und anderen physikalisch chemischen Größen enthalten, die ihre Messwerte an eine Datenverarbeitungsanlage weiterleiten, die den

30 gesamten Verfahrensablauf steuert.

Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Taylorreaktor druckdicht ausgelegt, sodass das Reaktionsmedium vorzugsweise unter einem Druck von 1 bis 100 bar stehen kann. Der erfindungsgemäße Taylorreaktor kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, solange diese von den Edukten und den Reaktionsprodukten nicht angegriffen werden und höherem Druck standhalten. Vorzugsweise werden Metalle, vorzugsweise Stahl, insbesondere Edelstahl, verwendet.

Der erfindungsgemäße Taylorreaktor kann den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. Vorzugsweise wird er für Stoffumwandlungen unter den Bedingungen der Taylorströmung verwendet, bei denen sich die kinematische Viskosität ν im Reaktionsmedium in Durchflussrichtung erhöht.

Ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Taylorreaktors ist dabei, dass das örtliche Nacheinander im Taylorreaktor mit dem zeitlichen Nacheinander von diskontinuierlichen oder halbkontinuierlichen (Dosier-) Prozessen verknüpft werden kann. Der erfindungsgemäße Taylorreaktor bietet somit den Vorteil eines kontinuierlichen quasi "einstufigen" Prozesses, so dass in dem zuerst durchströmten Teilstück des Taylorreaktors eine erste Reaktion ablaufen kann und in einem – in axialer Durchflussrichtung gesehen - zweiten oder weiteren Teilstück nach einem weiteren Zulauf zur Zudosierung von Edukten, Katalysatoren, Initiatoren und/oder anderen geeigneten Prozessstoffen eine zweite, dritte, etc. Reaktion.

Beispiele für Stoffumwandlungen, die in dem erfindungsgemäßen Taylorreaktor mit besonderen Vorteilen durchgeführt werden können, sind der Aufbau oder Abbau oligomerer und hochmolekularer Stoffe, wie z.B. die Polymerisation von Monomeren in Masse, Lösung, Emulsion oder Suspension oder durch Fällungspolymerisation.

Weitere Beispiele für solche Stoffumwandlungen sind

- polymeranaloge Reaktionen, wie die Veresterung, Amidierung oder
5 Urethanisierung von Polymeren, welche Seitengruppen enthalten,
die für solche Reaktionen geeignet sind,
- die Herstellung olefinisch ungesättigter, mit Elektronenstrahlen oder
ultraviolettem Licht härtbaren Materialien,
- die Herstellung von Polyurethanharzen und modifizierten
10 Polyurethanharzen wie acylierten Polyurethanen,
- die Herstellung von (Poly)Harnstoffen oder modifizierten
(Poly)Harnstoffen,
- der Molekulargewichtsaufbau von Verbindungen, welche mit
Isocyanatgruppen terminiert sind,
- 15 - oder Reaktionen, welche zur Bildung von Mesosphasen führen, wie
sie beispielsweise von Antonietti und Göltner in dem Artikel
"Überstruktur funktioneller Kolloide: eine Chemie im
Nanometerbereich " in Angewandte Chemie, Band 109, 1997,
Seiten 944 bis 964, oder von Ober und Wengner in dem Artikel
20 "Polyelectrolyte-Surfactant Complexes in the Solid State: Facile
Building Blocks for Self-Organizing Materials" in Advanced
Materials, Band 9, Heft 1,1997, Seiten 17 bis 31, beschrieben
werden.
- 25 Mit ganz besonderem Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren für
die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Masse
angewandt, weil hierbei die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen
Taylorreaktors besonders offen zu Tage treten.
- 30 So wird der erfindungsgemäße Taylorreaktor besonders bevorzugt für die
Herstellung von chemisch einheitlich zusammengesetzten Polymerisaten

und Copolymerisaten verwendet. Bei der Copolymerisation kann das schneller polymerisierende Comonomere oder können die schneller polymerisierenden Comonomeren über in axialer Richtung hintereinander angeordnete Zulaufen zudosiert werden, so daß das Comonomerenverhältnis über die gesamte Länge des Reaktors hinweg konstant gehalten werden kann.

Auch für die Pfropfmischpolymerisation wird der Taylorreaktor mit besonderen Vorteil verwendet.

10

Hierbei kann das so genannte Backbone-Polymerisat separat hergestellt und über einem separaten Zulauf oder im Gemisch mit mindestens einem Monomeren in den erfindungsgemäßen Taylorreaktor eindosiert werden.

15 Das Backbone-Polymerisat kann aber auch in einem ersten Teilstück des erfindungsgemäßen Taylorreaktors hergestellt werden, wonach über mindestens einen weiteren, in axialer Richtung versetzten Zulauf mindestens ein Monomer, welches die Pfropfäste bildet, zudosiert wird. Das Monomer kann oder die Comonomeren können dann in mindestens
20 einem weiteren Teilstück des erfindungsgemäßen Taylorreaktors auf das Backbone-Polymerisat aufgepfropft werden. Sofern mehrere Comonomere verwendet werden, können sie einzeln über jeweils einen Zulauf oder als Gemisch durch einen Zulauf oder mehrere Zulaufe zudosiert werden. Werden mindestens zwei Comonomere einzelnen und nacheinander
25 durch mindestens zwei Zulaufe zudosiert, gelingt sogar die Herstellung von Pfropfästen, welche für sich selbst gesehen Blockmischpolymerisate sind, in besonders einfacher und eleganter Weise.

Selbstverständlich kann dieses vorstehend beschriebene Konzept auch
30 der Herstellung von Blockmischpolymerisaten als solchen dienen.

In analoger Weise kann mit Hilfe des erfindungsgemäßen Taylorreaktors die Herstellung von Kern-Schale-Latices besonders einfach und elegant verwirklicht werden. So wird zunächst im ersten Teilstück des erfindungsgemäßen Taylorreaktors der Kern durch Polymerisation
5 mindestens eines Monomeren hergestellt. Über mindestens einen weiteren Zulauf wird mindestens ein weiteres Comonomer zudosiert und die Schale in mindestens einem weiteren Teilstück auf den Kern aufpolymerisiert. In dieser Weise können mehrere Schalen auf den Kern aufgebracht werden.

10

Auch die Herstellung von Polymerdispersionen kann mit Hilfe des erfindungsgemäßen Taylorreaktors erfolgen. Beispielsweise wird mindestens ein Monomer in homogener Phase, insbesondere in Lösung, in einem ersten Teilstück des erfindungsgemäßen Taylorreaktors
15 (co)polymerisiert, wonach über mindestens eine weitere Vorrichtung (6) ein Fällungsmittel zudosiert wird, wodurch die Polymerdispersionen resultiert.

Bei allen Anwendungen weist der erfindungsgemäße Taylorreaktor den
20 besonderen Vorteil einer großen spezifischen Kühlfläche auf, die eine besonders sichere Reaktionsführung gestattet.

Ganz besonders bevorzugt wird der erfindungsgemäße Taylorreaktor für die kontinuierliche Herstellung von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und Pfpfpmischpolymerisaten durch die
25 radikalische, anionische oder kationische, insbesondere radikalische, (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation oder Pfpfpmischpolymerisation (Polymerisation) mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren in Masse nach dem erfindungsgemäßen
30 Verfahren verwendet.

Beispiele geeigneter Monomeren, welche für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommen, sind acyclische und cyclische, gegebenenfalls funktionalisierte Monoolefine und Diolefine, vinylaromatische Verbindungen, Vinylether, Vinylester, Vinylamide, Vinylhalogenide, Allylether und Allylester, Acrylsäure, und Methacrylsäure und deren Ester, Amide und Nitrile und Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure und deren Ester, Amide, Imide und Anhydride.

Beispiele geeigneter Monoolefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclobuten, Cyclopenten, Dicyclopenten und Cyclohexen.

Beispiel geeigneter Diolefine sind Butadien, Isopren, Cyclopentadien und Cyclohexadien.

15

Beispiele geeigneter vinylaromatischer Verbindungen sind Styrol, alpha-Methylstyrol, 2-, 3- und 4-Chlor-, -Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- und -Butyl- und tert.-Butylstyrol und -alpha-methylstyrol.

Ein Beispiel einer geeigneten Vinylverbindung bzw. eines funktionalisierten Olefins ist Vinylcyclohexandiol.

Beispiele geeigneter Vinylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Pentylvinylether, Allylmonopropoxylat sowie Trimethylolpropan-mono-, -di- und -triallylether.

Beispiel geeigneter Vinylester sind Vinylacetat und -propionat sowie die Vinylester der Versätsäure und anderer quartärer Säuren.

Beispiele geeigneter Vinylamide sind N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Amyl-, N-Cyclopentyl- und N- Cyclohexylvinylamid sowie N-Vinylpyrrolidon und -epsilon-caprolactam.

- 5 Beispiele geeigneter Vinylhalogenide sind Vinylfluorid und -chlorid.

Beispiele geeigneter Vinylidenhalogenide sind Vinylidenfluorid und chlorid.

- Beispiele geeigneter Allylether sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-,
10 Phenyl- und Glycidylmonoallylether.

Beispiele geeigneter Allylester sind Allylacetat und -propionat.

- Beispiele geeigneter Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sind
15 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2- Ethyl-
hexyl-, Isodecyl-, Decyl-, Cyclohexyl -, t- Butylcyclohexyl-, Norbornyl-,
Isobornyl-, 2- und 3- Hydroxypropyl-, 4- Hydroxybutyl -,
Trimethylolpropanmono-, Pentaerythritmono- und Glycidyl(meth)acrylat.
Außerdem kommen noch die Di-, Tri- und Tetra-(meth)acrylate von
20 Ethylenglykol, Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Propylenglykol,
Dipropylenglykol, Butylenglykol, Dibutylenglykol, Glycerin,
Trimethylolpropan und Pentaerythrit in Betracht. Allerdings werden sie
nicht alleine, sondern immer in untergeordneten Mengen gemeinsam mit
den monofunktionellen Monomeren verwendet.

25

Beispiele geeigneter Amide der Acrylsäure Methacrylsäure sind
(Meth)Acrylsäureamid sowie (Meth)Acrylsäure-N-methyl-, -N,N-dimethyl-, -
N-ethyl-, -N-propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-
cyclohexylamid.

30

Beispiele geeigneter Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Beispiele geeigneter Ester, Amide, Imide und Anhydride der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sind Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäuredimethyl-, -diethyl-, -dipropyl- und -dibutylester, Maleinsäure-,
5 Fumarsäure- und Itaconsäurediamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N,N'-dimethyl-, -N,N,N',N'-tetamethyl-, -N,N'-diethyl-, -N,N'-dipropyl-, -N,N'-dibutyl-, -N,N'-diamyl-, -N,N'-dicyclopentyl- und -N,N'-dicyclohexyldiamid, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureimid und Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäure-N-methyl-, -N-ethyl-, -N-
10 propyl-, -N-butyl-, -N-amyl-, -N-cyclopentyl- und -N-cyclohexylimid sowie Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itaconsäureanhydrid.

Die vorstehend beschriebenen Monomeren können radikalisch, kationisch oder anionisch polymerisiert werden. Vorteilhafterweise werden sie
15 radikalisch polymerisiert. Hierzu können die üblichen und bekannten anorganischen Radikalstarter oder Initiatoren wie Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat oder die üblichen und bekannten organischen Radikalstarter oder Initiatoren wie Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid und Dicumylperoxid; Hydroperoxide,
20 z.B. Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid; Perester, z.B. tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Bisazoverbindungen wie Azobisisobutyronitril; oder C-C-Starter wie 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan oder -hexan verwendet werden. Es kommt indes auch Styrol in
25 Betracht, das Polymerisation auch ohne Radikalstarter thermisch initiiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eines der vorstehend beschriebenen Monomere über einen seitlichen Zulauf in den Einlassbereich des erfindungsgemäßen Taylorreaktors dosiert.
30 Vorzugsweise werden mindestens einer der vorstehend beschriebenen

Radikalstarter oder Initiatoren vorzugsweise zusammen mit mindestens einem Monomeren über einen weiteren seitlichen Zulauf zudosiert.

Das Monomer oder die Monomeren werden in dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumens zumindest teilweise unter den Bedingungen der Taylorströmung polymerisiert. Das resultierende flüssige Polymerisat wird aus dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen in den Auslassbereich und von da aus in den Produktablauf gefördert und über das Druckhalteventil ausgetragen.

10

Vorzugsweise sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Teil des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens oder im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen, insbesondere im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen, die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt.

Die Temperatur des Reaktionsmediums kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem Monomeren mit der niedrigsten Zersetzungstemperatur, nach der Temperatur, bei der die Depolymerisation eingesetzt, sowie nach der Reaktivität des oder der Monomeren und der Initiatoren. Vorzugsweise die Polymerisation bei Temperaturen von 100 bis 200, bevorzugt 130 bis 180 und insbesondere 150 bis 180 °C durchgeführt.

25

Die Polymerisation kann unter Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise liegt der Druck bei 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 25 und insbesondere 1 bis 15 bar.

Die Durchlaufzeit kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Reaktivität der Monomeren und der Größe, insbesondere der Länge,

30

des erfindungsgemäßen Täter Reaktors. Vorzugsweise liegt die Durchlaufzeit bei 15 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 20 Minuten bis 1 Stunde.

- 5 Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Taylorreaktors und des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass der Umsatz der Monomeren > 70 Mol% ist. Überraschenderweise können Umsätze > 80 , bevorzugt > 90 , besonders bevorzugt > 95 , ganz besonders bevorzugt > 98 und insbesondere $> 98,5$ Mol% problemlos erzielt werden. Dabei kann
10 sich, wie dies bei der Polymerisation in Masse üblich ist, die kinematische Viskosität ν mindestens verzehnfachen, insbesondere mindestens ver Hundertfachen.

- Das Molekulargewicht der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens
15 hergestellten Polymerisate kann breit variieren und ist im wesentlichen nur durch die maximale kinematische Viskosität ν bei der der erfindungsgemäße Taylorreaktor die Bedingungen der Taylorströmung aufrechterhalten kann, begrenzt. Vorzugsweise liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte der in erfindungsgemäßer Verfahrensweise
20 hergestellten Polymerisate bei 800 bis 50.000, bevorzugt 1.000 bis 25.000 und insbesondere 1.000 bis 10.000 Dalton. Vorzugsweise ist die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts < 10 , insbesondere < 8 .

- Die Figur 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des
25 erfindungsgemäßen Taylorreaktors in schematischer Darstellung.

In der Figur 1 haben die Bezugszeichen die folgende Bedeutung:

- (1) Taylorreaktor,
30
(2) ringspaltförmiges Reaktionsvolumen,

- (3) äußere Reaktorwand,
- (4) Rotor,
- 5 (4.1) drehbar gelagertes Ende des Rotors (4),
- (4.2) nicht gelagertes Ende des Rotors (4),
- 10 (5) Reaktorboden,
- (6) Gleitringdichtung,
- (7) Antriebswelle,
- 15 (8) Einlassbereich,
- (8.1) seitliche Zuläufe im Einlassbereich (8),
- 20 (9) Auslassbereich,
- (10) Produktablauf,
- (10.1) das dem Auslassbereich (9) entgegengesetzte Ende des
- 25 Produktablaufs,
- (11) Druckhalteventil und
- (12) Mischvorrichtungen (optional).
- 30

Wegen der hohen Umsätze ist das erfindungsgemäße Verfahren ganz besonders wirtschaftlich, weil die nachträgliche Abtrennung von umgesetzten Monomeren und deren Rückführung in das Reaktionsmedium entfallen kann. Damit entfallen aber auch alle
5 sicherheitstechnischen, verfahrenstechnischen, toxikologischen und ökologischen Probleme und Geruchsbelästigungen, die mit einem hohen Monomerengehalt verbunden sind. Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders lange betrieben werden, ohne dass es dabei zu einer Blasenbildung und/oder Anlagerung von
10 Polymerisaten kommt. Dadurch werden besonders hohe Ausbeuten an Polymerisaten erzielt.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Polymerisate weisen weitere besondere Vorteile auf. So eignen sie sich hervorragend
15 für alle Anwendungszwecke, wie sie üblicherweise für Polymerisate vorgesehen sind, wie beispielsweise die Herstellung von Formteilen und Folien. Vor allem aber kommen sie als Bestandteile von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen in Betracht. Hierbei werden sie insbesondere als Bindemittel verwendet, weil die
20 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Bindemittel enthalten oder hieraus bestehen, besonders vorzügliche anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

25 Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der hiermit hergestellten Bindemittel treten vor allem anhand der Beschichtungsstoffe zutage, die die betreffenden Bindemittel enthalten. Diese Beschichtungsstoffe sind je nach ihrer Zusammensetzung physikalisch trocknend oder werden thermisch, mit aktinischem Licht,
30 insbesondere UV-Licht, oder durch Elektronenstrahlung gehärtet.

Sie liegen als Pulverlacke, Pulverslurry-Lacke, in organischen Medien gelöste Lacke, wäßrige Lacke oder als im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie, flüssige Lacke (100%-Systeme) vor. Hierbei können sie Farb- und/oder Effektpigmente enthalten. Sie werden als

5 Bautenanstrichmittel für den Innen- und Außenbereich, als Lacke für Möbel, Türen, Fenster, Glashohlkörper, Coils, Container, weiße Ware und andere industrielle Anwendungen, als Automobillacke für die Erstausrüstung (OEM) oder als Autoreparaturlacke verwendet. Bei ihrer Verwendung auf dem Automobilsektor kommen sie als Elektrotauchlacke,

10 Füller, Unidecklacke, Basislacke und Klarlacke in Betracht.

Beispiel

Die kontinuierliche Herstellung eines Copolymerisats mit Hilfe des

15 **erfindungsgemäßen Verfahrens**

Für die Herstellung des Copolymerisats wurde der erfindungsgemäße Taylorreaktor (1) der Figur 1 verwendet. Der Taylorreaktor wurde in senkrechter Stellung betrieben, wobei die Durchflussrichtung entgegen

20 der Schwerkraft war. Alle Anlagenteile waren über einen Doppelmantel beheizbar. Dieser war unterteilt, wobei der konische Teil der äußeren Reaktorwand (3) zwei Heizzonen und die anderen Anlagenteile jeweils nur eine Heizzone aufwiesen. Die Temperierung des Taylorreaktors (1) erfolgte mittels zweier Thermostate. Der erste Thermostat war an die

25 untere Heizzone der äußeren Reaktorwand (3) im Bereich des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) angeschlossen. Die restlichen Heizzonen wurden über den zweiten Thermostaten temperiert. Die Temperaturen des Reaktionsmediums bzw. des Copolymerisats im Auslassbereich (9) wurden durch die Angleichung der

30 Thermostattemperaturen per Hand geregelt. Es wurde eine Temperatur von 160 °C eingestellt.

Der erfindungsgemäße Taylorreaktor wies ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2) von 1.666 ml auf. Das Volumen des Auslassbereichs (9) lag bei 287 ml. Die Drehzahl des Rotors (4) betrug
5 300 U/min. Die Polymerisation wurde bei 160 °C und 2 bar durchgeführt. Die Verweilzeit bzw. Durchlaufzeit betrug 35,3 Minuten, die Versuchsdauer 4 Stunden.

Der Taylorreaktor (1) wurde vollständig mit dem organischen Lösemittel
10 Shellsol ® gefüllt, um über das Druckhalteventil (11) den für die Polymerisation notwendigen Druck aufzubauen und die Polymerisationstemperatur einzustellen. Der Rotor (4) wurde vor der Zudosierung der Zuläufe in Betrieb genommen. Das organische Lösemittel wurde anschließend durch die Monomer- und Initiatorzuläufe verdrängt.
15 Der Vorlauf an Copolymerisat wurde verworfen.

Für die Copolymerisation wurde eine Monomermischung, bestehend aus 2.881,5 g Styrol, 3.006,8 g Methylmethacrylat und 4.510,2 g Hydroxypropylmethacrylat, mit einem Massestrom von 43,33 g/min mit
20 einer Mischung, bestehend aus 43,8 g Di-tert.-butyl-peroxid (DTBP), 20,3 g tert.-Butylperoxyethylhexanoat (TBPEH), 587,6 Dicumylperoxid (DCP) und 2.129,8 g tert.-Butylcyclohexylacrylat, mit einem Massestrom von 12,02 g/min vermischt. Die resultierende Mischung wurde mit einem Massestrom von 55,35 g/min über einen seitlichen Zulauf (8.1) in den
25 Eingangsbereich (8) eindosiert. Die Vermischung und Zudosierung erfolgte über rechnergesteuerte Kolbenmembranpumpen. Während der Polymerisation wurde der Druck per Hand am Druckhalteventil (11) geregelt.

30 Das nach dem Vorlauf resultierende Polymerisat wurde über das Druckhalteventil (11) kontinuierlich ausgetragen und über ein isoliertes

Rohr in einen Auffangbehälter geleitet. Die wesentlichen Eigenschaften des Polymerisats wurden in regelmäßigen Zeitabständen (1, 2 und 3 Stunden) ermittelt. Das Polymerisat wies während der kontinuierlichen Massepolymerisation ein gleichbleibendes gleichbleibendes
5 Eigenschaftsprofil auf. Sein zahlenmittleres Molekulargewicht lag bei 2.827 Dalton und sein massenmittleres Molekulargewicht bei 16.089 Dalton. Die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts betrug demnach 5,7. Der Umsatz, ermittelt mit Hilfe der Gaschromatographie, lag bei 99,1 Mol%. Die Schmelzviskosität des Polymerisat bei 160 °C war 4,24 Pas
10 und war somit etwa um den Faktor 2×10^3 höher als die Viskosität des Reaktionsmediums im Einlassbereich (8).

Das Polymerisat war hervorragend für die Herstellung von Beschichtungsstoffe, Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet.

15

20

25

30

Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation in Masse und Taylorreaktor für seine Durchführung

Patentansprüche

5

1. Taylorreaktor (1), umfassend

1. ein ringspaltförmiges Reaktionsvolumen (2), das

10

1.1 sich in der Durchflussrichtung des Reaktionsmediums verbreitert und zu einem Auslassbereich (9) hin öffnet und durch

1.1.1 eine äußere Reaktorwand (3),

15

1.1.2 einen konzentrisch angeordneten Rotor (4), der an seinem einen Ende (4.1) im Reaktorboden (5) drehbar gelagert und an seinem anderen Ende (4.2) unterhalb des Auslassbereichs (9) nicht gelagert ist, wobei der Rotor (4) an seinem gelagerten Ende (4.1) den größten Durchmesser oder den gleichen Durchmesser wie an seinem nicht gelagerten Ende (4.2) hat, und

20

1.1.3 einen Reaktorboden (5) mit einer Dichtung (6) für die Antriebswelle (7)

25

definiert wird,

2. einen Einlassbereich (8) im engsten Bereich des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) oberhalb des Reaktorbodens (5) mit mindestens einem seitlichen Zulauf

30

(8.1) und/oder mindestens einem Zulauf (8.1) durch den Reaktorboden für die Edukte und/oder die Prozessstoffe,

- 5 3. einen von Totvolumina freien Auslassbereich (9), der
- 3.1 oberhalb des nicht gelagerten Ende (4.2) des Rotors
 (4) und des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2)
 angeordnet ist,
- 10 3.2 sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2)
 hinaus in Durchflussrichtung weiter verbreitert oder
 gleich bleibt und
- 3.3 sich anschließend zu einem Produktablauf (10) hin
 verjüngt,
- 15 4. einen von Totvolumina freien Produktablauf (10), der
- 4.1 sich an seinem größten Durchmesser zum
 Auslassbereich (9) hin öffnet und
- 4.2 sich in die andere Richtung hin verjüngt,
- 20 sowie
5. an dem dem Auslassbereich (9) entgegen gesetzten Ende
 (10.1) des Produktablaufs (10) ein Druckhalteventil (11).
- 25 2. Taylorreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
 ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) einen kreisförmigen Umfang
 hat.
- 30 3. Taylorreaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 dass sich das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) nach

geeigneten mathematischen Funktionen kontinuierlich oder diskontinuierlich verbreitert.

4. Taylorreaktor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 mathematischen Funktionen Geraden, mindestens zwei Geraden, die unter einem stumpfen Winkel aufeinander stoßen, Hyperbeln, Parabeln, e-Funktionen oder Kombinationen dieser Funktionen, die kontinuierlichen oder diskontinuierlich ineinander übergehen, sind.
- 10 5. Taylorreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich das Reaktionsvolumen kontinuierlich verbreitert.
6. Taylorreaktor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mathematischen Funktionen Geraden sind.
- 15 7. Taylorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Reaktorwand (3) zylinderförmig und der Rotor (4) konisch ist, wobei der Rotor (4) an seinem gelagerten Ende (4.1) den größten Durchmesser hat.
- 20 8. Taylorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Reaktorwand (3) konisch und der Rotor (4) zylinderförmig sind.
- 25 9. Taylorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht gelagerte Ende (4.1) des Rotors (4) planar, abgerundet oder kegelförmig sind.
- 30 10. Taylorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtung (6) eine Gleitringdichtung ist.

11. Taylorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem Zulauf (8.1) eine Mischvorrichtung (12) für die Edukte und/oder die Prozessstoffe vorgeschaltet ist.
- 5 12. Verwendung des Taylorreaktors (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 für Stoffumwandlungen unter den Bedingungen der Taylorströmung, bei denen sich die kinematische Viskosität ν im Reaktionsmedium in Durchflussrichtung erhöht.
- 10 13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) für die Herstellung von Polymerisaten, Copolymerisaten, Blockcopolymerisaten, Ppropfmischpolymerisaten, Polykondensations- und Polyadditionsprodukten, Kern-Schale-Latices, Polymerdispersionen, von Produkten durch polymeranaloge
- 15 Reaktionen, wie die Veresterung, Amidierung oder Urethanisierung von Polymeren, welche Seitengruppen enthalten, die für solche Reaktionen geeignet sind, von olefinisch ungesättigten, mit Elektronenstrahlen oder ultraviolettem Licht härtbaren Materialien oder von Mesosphasen verwendet wird.
- 20 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Taylorreaktor (1) der Herstellung von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und Ppropfmischpolymerisaten durch die
- 25 radikalische, anionische oder kationische (Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation und Ppropfmischpolymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren dient.
- 30 15. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von (Co)Polymerisaten, Blockmischpolymerisaten und Ppropfmischpolymerisaten (Polymerisaten) durch die radikalische, anionische oder kationische

(Co)Polymerisation, Blockmischpolymerisation und Pfropfmischpolymerisation (Polymerisation) mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren in Masse in einem Taylorreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass man

5

(I) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer über mindestens einen seitlichen Zulauf (8.1) und/oder mindestens einen Zulauf (8.1) durch den Reaktorboden (5) in den Einlassbereich (8) eines Taylorreaktors (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 dosiert, wobei der Einlassbereich (8) sich im engsten Bereich des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) oberhalb des Reaktorbodens (5) befindet, und

10

(II) in dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) zumindest teilweise unter den Bedingungen der Taylorströmung (co)polymerisiert, blockmischpolymerisiert oder pfropfmischpolymerisiert (polymerisiert), wobei das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2)

20

1.1 sich in der Durchflussrichtung des Reaktionsmediums verbreitert und zu dem Auslassbereich (9) hin öffnet und durch

25

1.1.1 die äußere Reaktorwand (3),

1.1.2 den konzentrisch angeordneten Rotor (4), der an seinem einen Ende (4.1) im Reaktorboden (5) drehbar gelagert und an seinem anderen Ende (4.2) unterhalb des Auslassbereichs (9) nicht gelagert ist, wobei der Rotor (4) ein

30

seinem gelagerten Ende (4.1) den größten Durchmesser oder den gleichen Durchmesser wie an seinem nicht gelagerten Ende (4.2) hat, und

5 1.1.3 den Reaktorboden (5) mit einer Dichtung (6) für die Antriebswelle (7)

definiert wird,

10 (III) das resultierende flüssige Polymerisat aus dem ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) in den von Totvolumina freien Auslassbereich (9) fördert, der

15 3.1 oberhalb des nicht gelagerten Ende (4.2) des Rotors (4) und des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) angeordnet ist,

3.2 sich über das ringspaltförmige Reaktionsvolumen (2) hinaus in Durchflussrichtung weiter verbreitert oder gleich bleibt und

20 3.3 sich anschließend zu einem Produktablauf (10) hin verjüngt,

(IV) das Polymerisat aus dem Auslassbereich (9) in den von Totvolumina freien Produktablauf (10) fördert, der

25 4.1 sich an seinem größten Durchmesser zum Auslassbereich (9) hin öffnet und

4.2 sich in die andere Richtung hin verjüngt,

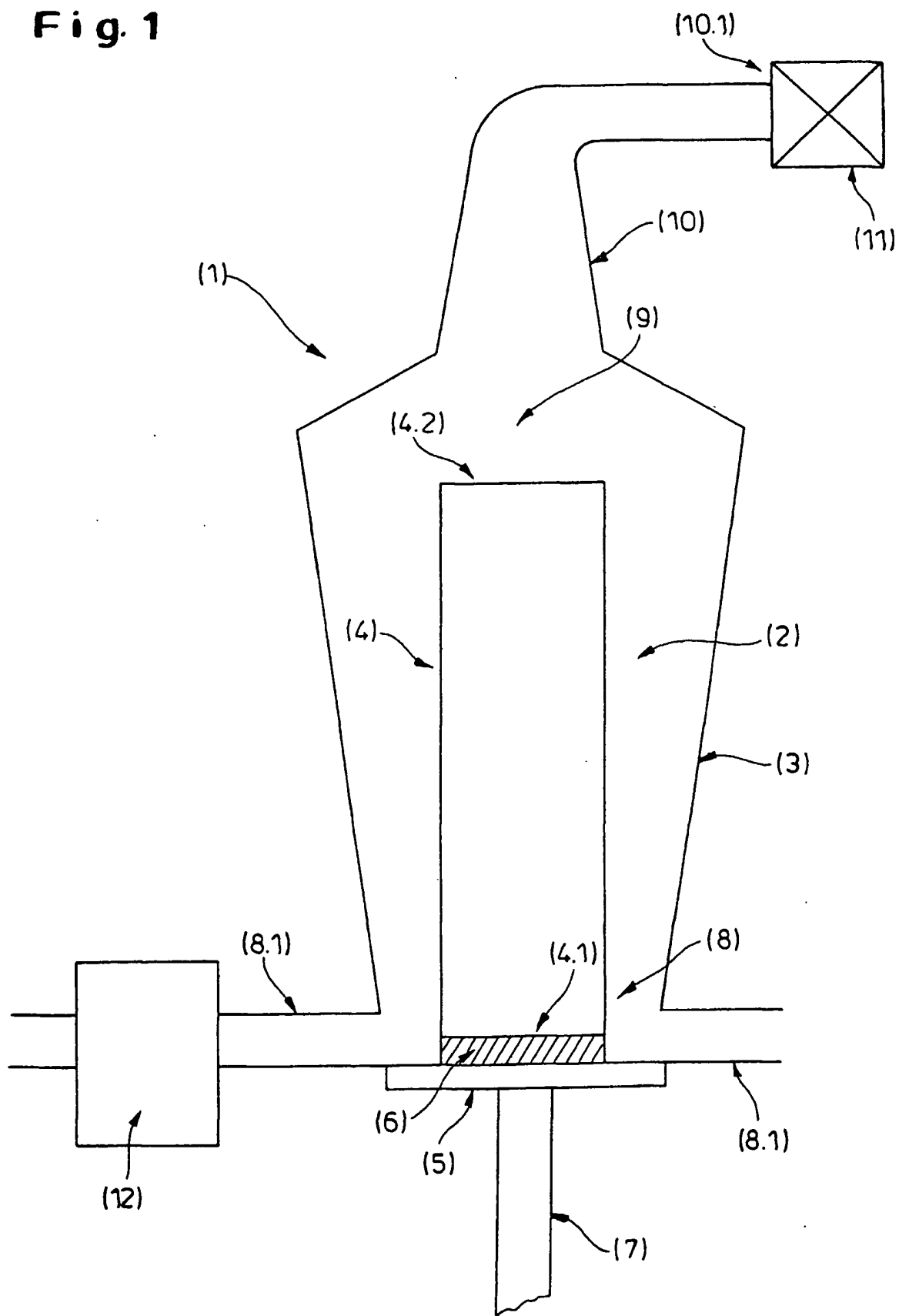
30 und

(V) das Polymerisat über das an dem dem Auslassbereich (9) entgegen gesetzten Ende (10.1) des Produktablaufs (10) befindliche Druckhalteventil (11) austrägt.

- 5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Teil des ringspaltförmigen Reaktionsvolumens (2) oder im ganzen ringspaltförmigen Reaktionsvolumen (2) die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einem Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt wird.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchlaufzeit bei 15 Minuten bis 2 Stunden liegt.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Umsatz > 70 Mol% ist.
- 25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dass sich die kinematische Viskosität ν des Reaktionsmediums in Durchflussrichtung mindestens verzehnfacht.
- 30 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sich die kinematische Viskosität ν des Reaktionsmediums in Durchflussrichtung mindestens ver Hundertfacht.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymerisate bei 800 bis 50.000 liegt.
- 5 24. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 15 bis 23 hergestellten Polymerisate für die Herstellung von Formteilen und Folien oder als Bindemittel für Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.
- 10 25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Pulverlacke, Pulverslurry-Lacke, in organischen Medien gelöste Lacke, wässrige Lacke oder im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie, flüssige Lacke
- 15 (100%-Systeme) sind.
- 20 26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Bautenanstrichmittel für den Innen- und Außenbereich, Lacke für Möbel, Türen, Fenster, Glashohlkörper, Coils, Container, weiße Ware und andere industrielle Anwendungen oder Automobillacke für die Erstausrüstung (OEM) oder Autoreparaturlacke sind.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 28 742 A (BASF COATINGS AG) 30 December 1999 (1999-12-30) cited in the application the whole document ---	1-26
A	US 5 278 253 A (BAUMGARTNER EHRENFRIED, SCHAECH HANSJOERG ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) the whole document ---	1, 13, 15
A	US 5 576 386 A (KEMPTER FRITZ E ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) the whole document ---	1, 13, 15
A	US 4 553 922 A (WINNER EDUARD) 19 November 1985 (1985-11-19) column 3, line 24 -column 4, line 27 figure 1 -----	1, 13, 15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2003

Date of mailing of the international search report

17/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/11033

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19828742	A	30-12-1999	DE 19828742 A1	30-12-1999
			BR 9911650 A	20-03-2001
			WO 0000280 A1	06-01-2000
			EP 1098697 A1	16-05-2001
			JP 2002519174 T	02-07-2002
US 5278253	A	11-01-1994	DE 4030352 A1	02-04-1992
			DE 59108005 D1	22-08-1996
			EP 0477671 A2	01-04-1992
			ES 2089075 T3	01-10-1996
			JP 4234415 A	24-08-1992
US 5576386	A	19-11-1996	DE 4203277 A1	12-08-1993
			DE 4203278 A1	12-08-1993
			AT 143615 T	15-10-1996
			CA 2088129 A1	07-08-1993
			DE 59304011 D1	07-11-1996
			EP 0554783 A1	11-08-1993
			ES 2092147 T3	16-11-1996
			JP 3270166 B2	02-04-2002
			JP 5271308 A	19-10-1993
US 4553922	A	19-11-1985	DE 3334012 A1	04-04-1985
			EP 0148324 A2	17-07-1985
			JP 60104310 A	08-06-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter
ales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11033

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 28 742 A (BASF COATINGS AG) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-26
A	US 5 278 253 A (BAUMGARTNER EHRENFRIED, SCHAECH HANSJOERG ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) das ganze Dokument	1,13,15
A	US 5 576 386 A (KEMPTER FRITZ E ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) das ganze Dokument	1,13,15
A	US 4 553 922 A (WINNER EDUARD) 19. November 1985 (1985-11-19) Spalte 3, Zeile 24 -Spalte 4, Zeile 27 Abbildung 1	1,13,15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

d Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Vlassis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19828742 A	30-12-1999	DE 19828742 A1	30-12-1999
		BR 9911650 A	20-03-2001
		WO 0000280 A1	06-01-2000
		EP 1098697 A1	16-05-2001
		JP 2002519174 T	02-07-2002
US 5278253 A	11-01-1994	DE 4030352 A1	02-04-1992
		DE 59108005 D1	22-08-1996
		EP 0477671 A2	01-04-1992
		ES 2089075 T3	01-10-1996
		JP 4234415 A	24-08-1992
US 5576386 A	19-11-1996	DE 4203277 A1	12-08-1993
		DE 4203278 A1	12-08-1993
		AT 143615 T	15-10-1996
		CA 2088129 A1	07-08-1993
		DE 59304011 D1	07-11-1996
		EP 0554783 A1	11-08-1993
		ES 2092147 T3	16-11-1996
		JP 3270166 B2	02-04-2002
		JP 5271308 A	19-10-1993
US 4553922 A	19-11-1985	DE 3334012 A1	04-04-1985
		EP 0148324 A2	17-07-1985
		JP 60104310 A	08-06-1985